

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-123855

(43)Date of publication of application : 25.04.2003

(51)Int.Cl.

H01M 14/00

H01L 31/04

(21)Application number : 2001-319686

(71)Applicant : FUJIKURA LTD

(22)Date of filing : 17.10.2001

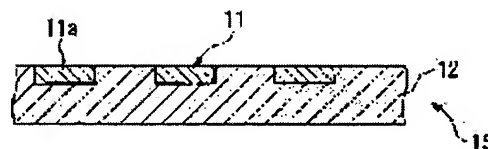
(72)Inventor : TANABE NOBUO
OKADA KENICHI
MATSUI HIROSHI

(54) ELECTRODE FOR PHOTOELECTRIC CONVERSION ELEMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a material replacing a transparent conductive glass used for an electrode for a photoelectric conversion element at low cost, which has low electric resistance and improves a conversion efficiency of the photoelectric conversion element.

SOLUTION: An optical electrode 15 is formed by integrally combining an oxide semiconductor sintered compact 12 like titanium oxide with a metallic grid 11 made of titanium, platinum, gold or the like, having innumerable openings 14. Comparing with a conductive thin film of ITO, FTO or the like having high specific resistance, the specific resistance of the metallic grid is very low, and an optical electrode with low resistance can be realized.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of

rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-123855

(P2003-123855A)

(43)公開日 平成15年4月25日(2003.4.25)

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード*(参考)

H 0 1 M 14/00

H 0 1 M 14/00

P 5 F 0 5 1

H 0 1 L 31/04

H 0 1 L 31/04

Z 5 H 0 3 2

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願2001-319686(P2001-319686)

(22)出願日 平成13年10月17日(2001.10.17)

(71)出願人 000005186

株式会社フジクラ

東京都江東区木場1丁目5番1号

(72)発明者 田辺 信夫

東京都江東区木場一丁目5番1号 株式会
社フジクラ内

(72)発明者 岡田 顕一

東京都江東区木場一丁目5番1号 株式会
社フジクラ内

(74)代理人 100064908

弁理士 志賀 正武 (外3名)

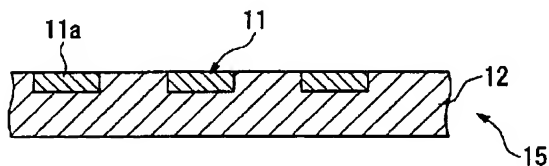
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 光電変換素子用光電極

(57)【要約】

【課題】光電変換素子用光電極をなす透明導電ガラスの代わりに、安価であり、しかも電気抵抗を低減でき、光電変換素子の光電変換効率を高めることができる部材を提供する。

【解決手段】チタン、白金、金などからなり、無数の開口部14が形成された金属製グリッド11を用い、この金属製グリッド11に、酸化チタンなどの酸化物半導体焼結物12を一体的に結合したものを光電極15とする。比抵抗が大きいITO、FTOなどの導電薄膜に比べて、金属製グリッド11の比抵抗が格段に低くなり、低抵抗が実現できる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】金属製グリッドに酸化物半導体焼結物が一体的に結合されてなる光電変換素子用光電極。

【請求項2】金属製グリッドが、金、銀、白金、パラジウム、銅、チタンのいずれかからなる請求項1記載の光電変換素子用光電極。

【請求項3】請求項1または2記載の光電変換素子用光電極が用いられ、その酸化物半導体焼結物に光増感色素が担持されてなる色素増感太陽電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、色素増感太陽電池などの光電変換素子に用いられる光電極に関する。

【0002】色素増感太陽電池は、スイスのグレッツェルらが開発したもので、光電変換効率が高く、製造コストが安いなどの利点があり、新しいタイプの太陽電池として注目を集めている。図4は、この色素増感太陽電池の一例（特公平8-15097号公報）を示すものである。

【0003】図中符号1は、ガラス板などの透明基板であり、この透明基板1の一面にはインジウムドーパ酸化スズ（ITO）、フッ素ドーパ酸化スズ（FTO）などの透明導電膜2が形成されている。この透明導電膜2上には、酸化チタン、酸化ニオブなどの酸化物半導体微粒子からなり、光増感色素が担持された酸化物半導体多孔質膜3が形成され、光電極4となっている。

【0004】また、図中符号5は、対極となる導電性ガラス基板であり、上記光電極4と対極5との間には、ヨウ素／ヨウ素イオンなどのレドックス対を含む非水溶液からなる電解液が満たされ、電解質層6となっている。また、電解質層6に代えて、ヨウ化銅、チオシアン化銅などの固体のp型半導体からなるホール輸送層を設けるものもある。この色素増感太陽電池においては、太陽光などの光が透明基板1側から入射されると、透明導電膜2と対極5との間に起電力が生じる。

【0005】このような色素増感太陽電池では、酸化物半導体多孔質膜3は光増感色素の担持量を高めるために多孔質となっており、上記金属酸化物微粒子を分散した分散液を塗布し焼結するなどの方法によって作製されている。

【0006】ところで、このような色素増感太陽電池にあっては、光電極4の一部を構成する透明基板1および透明導電膜2には、通常透明基板1となる耐熱ガラス板の表面に透明導電膜2となるITOあるいはFTOを予め蒸着、スパッタなどの薄膜形成方法により被覆してなる市販の透明導電ガラスが使用されている。

【0007】しかし、この透明導電ガラスは、材料コストならびに加工コストが高価であり、かつ透明導電膜2をなすITO、FTOの比抵抗が $10^{-4} \sim 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 程度と、銀、銅などの金属の比抵抗の約100倍の値

を示すことから、透明導電膜としたときの抵抗値が高い問題があった。このため、この種の透明導電ガラスを使用した太陽電池における光電変換効率の低下の一因となっていた。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】よって、本発明における課題は、光電変換素子用光電極の一部をなす透明導電ガラスにかわる低抵抗で安価な部材を得て、光電変換素子の光電変換効率を高めるようにすることにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】かかる課題を解決するため、請求項1にかかる発明は、金属製グリッドに酸化物半導体焼結物が一体的に結合されてなる光電変換素子用光電極である。請求項2にかかる発明は、金属製グリッドが、金、銀、白金、パラジウム、銅、チタンのいずれかからなる請求項1記載の光電変換素子用光電極である。

【0010】請求項3にかかる発明は、請求項1または2記載の光電変換素子用光電極が用いられ、その酸化物半導体焼結物に光増感色素が担持されてなる色素増感太陽電池である。

【0011】

【発明の実施の形態】以下、実施の形態に基づいて、本発明を詳しく説明する。図1は、本発明の光電変換素子用光電極の一例を示すものである。図中符号11は金属製グリッド、符号12は酸化物半導体焼結物を示す。金属製グリッド11は、例えば図2に示すように、厚さ25～100 μm の銀、金、銅、パラジウム、白金、チタンなどの金属箔13に無数の開口部14、14・・・を形成したものである。

【0012】特に、金属箔13としては、チタンからなるものが好ましく、後述する焼成時に表面に酸化物が形成され、酸化物半導体として多用される酸化チタンとの結合性が良く、電解液による腐食を受けにくく、耐久性に優れる利点がある。また、開口部14は、その平面形状が矩形、円形、楕円形など任意の形状とされ、この開口部14が金属箔13全体に占める全開口面積は、金属箔13の全面積の50～95%とされ、導電膜としての抵抗値等の特性を勘案して決められる。また、金属製グリッド11の格子11aの間隔は、任意であり、開口部14の形状により、例えば10 $\mu\text{m} \sim 2\text{mm}$ 程度とされる。

【0013】金属製グリッド11の形成は、金属箔13にホットエッチングを施して開口部14を形成する方法、メッキにより基板の上に図1に示すような平面形状の開口部14を有する薄膜を形成し、この薄膜を基板から剥離する方法あるいは金属ワイヤを編成、織成してなる網（メッシュ）をグリッドとすることもできる。

【0014】上記酸化物半導体焼結物12は、酸化チタン、酸化スズ、酸化タングステン、酸化亜鉛、酸化ジル

コニウム、酸化ニオブなどの半導性を示す金属酸化物微粒子が結合されて構成され、内部に無数の微細な空孔を有し、表面に微細な凹凸を有する多孔質体であって、その厚みが5~500 μm のものである。この酸化物半導体焼結物12は、図1に示すように、グリッド11の開口部14を埋め、かつグリッド11の一方の面の全体を覆うようにして、金属製グリッド11と一体的に結合されている。

【0015】この酸化物半導体焼結物12の形成は、上記金属酸化物の平均粒径5~50nmの微粒子を分散したコロイド液や分散液等を金属製グリッド11の表面に、スクリーンプリント、インクジェットプリント、ロールコート、ドクターコート、スプレーコートなどの塗布手段により塗布し、300~800℃で焼結する方法などで行われる。

【0016】酸化物半導体として、酸化チタンを用いる場合には、焼成時の温度が800℃を超えると酸化チタンの結晶構造がアナターゼ型からルチル型に変化し、光電変換効率が低下するので、焼成時の温度は、400~600℃とするのがよい。また、焼成温度が300℃未満では焼結が十分に進行せず、焼結物の機械的強度等が低いものとなる。

【0017】図3は、図1に示した光電極を用いた光電変換素子の例を示すものである。図3中符号15は上述の光電極を示す。この例の光電極15は、その金属製グリッド11の格子11aが露出した表面を光電変換素子の表面となるように配置してある。また、ここでの光電極15は、格子11aが露出した表面にソーダガラス板、プラスチックシートなどの透明膜15aを貼り合わせて、後述する電解液の漏液を防止するようになっている。

【0018】また、符号16は、対極である。この例での対極16は、ポリイミド、ポリエチレンテレフタレートなどのプラスチックフィルムの一の面に銅箔、ニッケル箔などの金属箔を積層した金属箔積層フィルム17の金属箔の表面に、白金、金などの導電薄膜18を蒸着、スパッタなどにより形成したものが用いられ、これの導電薄膜18が光電変換素子の内面側になるように配置されている。

【0019】また、対極16としては、これ以外に、金属板などの導電性基板あるいはガラス板などの非伝導性基板上に白金、金、炭素などの導電膜を形成したものをを用いてもよい。また、p型半導体をホール輸送層とする場合には、p型半導体が固体であるため、この上に直接白金などの導電薄膜を蒸着、スパッタなどにより形成してこの導電薄膜を対極16とすることもできる。

【0020】この対極16と光電極15の間には電解液が充填されて電解質層19となっている。この電解液としては、レドックス対を含む非水系電解液であれば、特に限定されるものではない。溶媒としては、例えばア

セトニトリル、メトキシアセトニトリル、プロピオニトリル、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、 γ -ブチロラクトンなどが用いられる。

【0021】レドックス対としては、例えばヨウ素/ヨウ素イオン、臭素/臭素イオンなどの組み合わせを選ぶことができ、これを塩として添加する場合の対イオンとしては、上記レドックス対にリチウムイオン、テトラアルキルイオン、イミダゾリウムイオンなどを用いることができる。また、必要に応じてヨウ素などを添加してもよい。また、このような電解液を適当な高分子マトリックスによりゲル化させた固体状のものを用いてもよい。

【0022】また、電解質層19に代えて、p型半導体からなるホール輸送層を用いてもよい。このp型半導体には、例えばヨウ化銅、チオシアン銅などの1価銅化合物やポリピロールなどの導電性高分子を用いることができ、なかでもヨウ化銅が好ましい。このようなp型半導体からなる固体のホール輸送層やゲル化した電解質を用いたものでは、電解液の漏液の恐れがなく、光電極15の透明膜15aを不要とすることもできる。

【0023】また、このような光電変換素子を色素増感太陽電池とする場合には、上記光電極15の酸化物半導体焼結物12に、光増感色素が担持される。この光増感色素には、ビビリジン構造、タービリジン構造などの配位子を含むルテニウム錯体、ポルフィリン、フタロシアニンなどの金属錯体、エオシン、ローダミン、メロシアニンなどの有機色素などが用いられ、用途、金属酸化物の種類等に応じて適宜選択することができる。

【0024】このような構造の光電極15にあっては、金属製グリッド11の抵抗が従来のITO、FTOに比較して格段に低くなるので、光励起された電子が酸化物半導体焼結物12中を流れやすくなり、換言すれば酸化物半導体焼結物12への電子の注入が容易になり、光電変換素子としての内部抵抗が低下して、発電効率が向上することになる。

【0025】また、金属製グリッド11と酸化物半導体焼結物12とが焼成により強固に一体化するので、光電極15としての機械的強度も高くものとなり、従来のガラス基板を用いた光電極と同様の取り扱いが可能となる。さらに、安価な金属箔13や金属網に酸化物半導体微粒子の分散液を塗布して焼成するだけで製造することができるので、安価に入手できる。また、表面に透明膜15aを形成したものでは、電解液の漏液の恐れがない。

【0026】以下、具体例を示す。厚さ50 μm の白金、銅、チタンの3種の金属箔に化学エッチングを施し、開口部14の大きさが450 μm ×450 μm の正方形で、格子11aの間隔が50 μm のグリッド11を得た。

【0027】粒径約200nmの酸化チタン微粒子をアセチルニトリルに分散してペーストとし、これを上記グ

リッド11にバーコード法により厚さ60 μ mに塗布し、乾燥後400℃で1時間加熱焼成し、焼成後これにルテニウム色素を担持して光電極15とした。

【0028】対極16として、厚さ25 μ mのポリイミドフィルム上に厚さ18 μ mの銅箔を積層した市販の銅貼り積層フィルムの上記銅箔上にRFプラズマスパッタ法で厚さ100nmの白金薄膜を形成したものを用意した。上記光電極15と対極16とを貼り合わせ、その間隙にヨウ素／ヨウ化物の電解液を充填し、電荷質層19として色素増感太陽電池を作製した。得られた太陽電池の平面寸法は、100mm×100mmとした。

【0029】これらの太陽電池について、人工太陽光(AM1.5)を照射し、電流－電圧特性を測定し、発電効率(η)を求めた。その結果、金属製グリッドに白金を用いたものでは、発電効率が2.4%、同じく銅を用いたものでは、2.1%、チタンを用いたものでは、2.2%であった。従来の透明導電ガラスを用いて光電極を構成した太陽電池での発電効率は2%未満である。

【0030】次に、金属箔としてチタンを用い、上記ペーストの焼成温度を600℃とした以外は同様にして作製した太陽電池での発電効率は、2.8%であった。さらに、チタン製のグリッドを予め600℃で1時間予熱し、これにペーストを塗布して600℃で焼成した以外は同様にして作製した太陽電池での発電効率は、3.6%であった。

【0031】また、チタン製グリッドの表面をオージェ分光分析したところ、発電効率の増大に比例して、チタン表面の酸化が進行していたことが判明した。このこと

から、酸化チタン微粒子焼成物とチタン製グリッドの表面との親和性が向上することにより電子の流れが良好となるものと推定される。また、チタン製グリッドと酸化チタン焼成物との機械的な結合もよくなるものと考えられる。

【0032】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の光電極は、従来の透明導電ガラスに変えて金属製グリッドを用い、これに酸化物半導体焼結物を一体的に結合されたものである。従来の透明導電ガラスのITO、FTOなどの導電薄膜に比べて電気抵抗が格段に低くなり、電子の流れが良好となる。このため、この光電極を使用した光電変換素子では光電変換効率が高いものとなるなどの効果が得られるものである。また、金属製グリッドは材料コスト、加工コストが低く、光電極としたときも安価に入手することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の光電極の一例の要部を示す概略断面図である。

【図2】本発明での金属製グリッドの一例を示す平面図である。

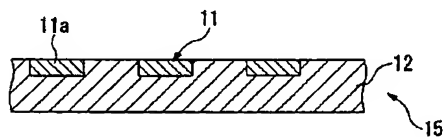
【図3】本発明の色素増感太陽電池の例を示す概略断面図である。

【図4】従来の光電極の要部を示す概略断面図である。

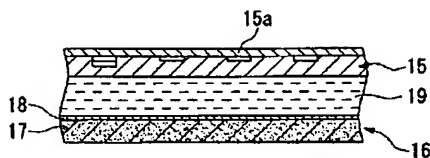
【符号の説明】

11・・・金属製グリッド、12・・・酸化物半導体焼結物、13・・・金属箔、15・・・光電極、16・・・対極、19・・・電解液層

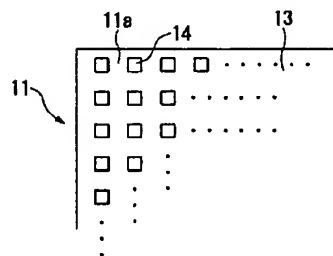
【図1】



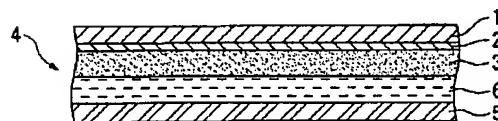
【図3】



【図2】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 松井 浩志
東京都江東区木場一丁目5番1号 株式会
社フジクラ内

Fターム(参考) 5F051 AA14 AA20 FA01 FA06
5H032 AA06 AS06 AS16 CC17 EE01
EE16 EE17